

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Dezember 2005 (01.12.2005)

PCT

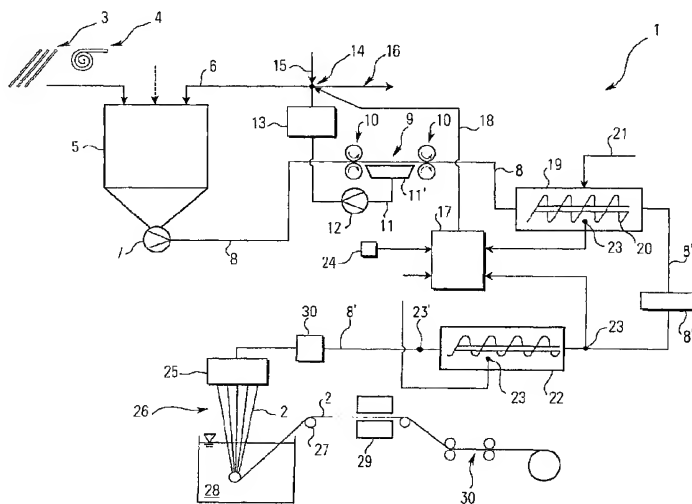
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/113869 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D01F 2/00**,  
D01D 1/02, D01F 2/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002097
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Februar 2005 (28.02.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 024 028.0 13. Mai 2004 (13.05.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIKELI, Stefan**  
[AT/AT]; Schacha 14, A-4844 Rogau (AT). **SCHUMANN,**  
**Werner** [DE/DE]; Goetheweg 15, 07422 Bad Blanken-  
burg (DE). **GLASER, Lutz** [DE/DE]; Gebindestrasse 6,  
07407 Rudolstadt (DE). **LONGIN, Michael** [AT/AT];  
Wartenburger Strasse 1a, A-4849 Vöcklabruck (AT).
- (74) Anwalt: **ERK, Patrick, P.**; Günecker, Kinkeldey, Stock-  
mair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538  
München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LYOCELL METHOD AND DEVICE COMPRISING A PRESS WATER RECIRCULATION SYSTEM

(54) Bezeichnung: LYOCELL-VERFAHREN UND -VORRICHTUNG MIT PRESSWASSERRÜCKFÜHRUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device (1) for producing a cellulose solution that can be extruded to form continuous moulded bodies (2). According to the invention, a cellulose suspension is produced in a pulper (5), from cellulose (3, 4) and water (6), and is then pressed by a pressing means (10). Once the cellulose suspension has been pressed, a tertiary amine oxide, especially N-methylmorpholine-N-oxide, is supplied as a solvent in order to obtain a cellulose solution. The cost-efficiency and the ecofriendliness of the inventive method and device can be improved by at least partially recirculating the press water (11) pressed by the pressing means (10) to the pulper (5). Furthermore, the proportion of press water (15) to water (6) varies according to the metal content of the cellulose (3, 4) and/or the cellulose solution.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung (1) zur Herstellung einer Celluloselösung, die zu Endlosformkörpern (2) extrudierbar ist. Zunächst wird in einem Pulper (5) aus Cellulose (3, 4) und Wasser (6) eine Cellulosesuspension hergestellt, die anschliessend durch ein Pressmittel (10) abgepresst wird. Nach dem Abpressen wird der Cellulosesuspension

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/113869 A1



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

als Lösungsmittel ein tertiäres Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid zugeführt und so eine Celluloselösung hergestellt. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und der Vorrichtung sowie deren Umweltverträglichkeit kann dadurch verbessert werden, dass das durch das Pressmittel (10) abgepresste Presswasser (11) wenigstens zum Teil wieder zum Pulper (5) zurückgeführt wird. In einer Weiterbildung wird der Anteil des Presswassers (15) am Wasser (6) in Abhängigkeit vom Metallgehalt der Cellulose (3, 4) und/oder der Celluloselösung verändert.

### **Lyocell-Verfahren und -Vorrichtung mit Presswasserrückführung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Celluloselösung, aus der Endlosformkörper extrudierbar sind, wobei bei dem Verfahren aus Cellulose und Wasser zunächst eine Cellulosesuspension, die unter Erzeugung von Presswasser abgepresst wird, und dann aus der Cellulosesuspension durch Zugabe von tertiärem Aminoxid die Celluloselösung hergestellt wird und wobei das Presswasser zum Aufschlagen der Cellulose rückgeführt wird.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Herstellung einer Celluloselösung, aus der Endlosformkörper extrudierbar sind, mit einem Pulper, in dem im Betrieb Cellulose und Wasser zu einer Cellulosesuspension mischbar sind, mit einer Presseinrichtung, durch die im Betrieb die Cellulosesuspension unter Erzeugung von Presswasser abpressbar ist, und mit einem Mischer, durch den im Betrieb der Cellulosesuspension zur Bildung der Celluloselösung tertiäres Aminoxid zumischbar ist.

Ein derartiges Verfahren und eine derartige Vorrichtung sind beispielsweise aus der Lyocell-Technologie bekannt, bei der als Endlosformkörper Fäden, Fasern, Folien und Membranen aus einer Celluloselösung enthaltend Cellulose, Wasser und tertiärem Aminoxid extrudiert werden. Die Lyocell-Technologie ersetzt aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit zunehmend die herkömmlichen Viskoseverfahren. Die Umweltverträglichkeit des Lyocell-Verfahrens rührt aus der Lösung der Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen, wässrigen Lösungsmittel. Aus dieser Celluloselösung werden dann Endlosformkörper, beispielsweise Fasern und Folien, extrudiert. Durch die Herstellung der Formkörper und die im Zuge der Extrusion erfolgende Orientierung und Regenerierung der Cellulose erhält man Formkörper hoher Festigkeit mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten im textilen und nicht textilen Bereich. Der Name Lyocell wurde von der BISFA (International Bureau for the Standardisation of man-made Fibres) vergeben. Im Stand der Technik ist das Lyocell-Verfahren mittlerweile gut dokumentiert.

So sind als Lösungsmittel für die Cellulose aus der US-B-2179181 tertiäre Aminoxide bekannt, die Cellulose ohne Derivatisierung zu lösen vermögen. Aus diesen Lösungen können die cellulosischen Formkörper durch Fällung gewonnen werden.

Die Verarbeitung der in einem wässrigen Aminoxid, speziell N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMNO), gelösten Cellulose ist jedoch sicherheitstechnisch nicht unproblematisch, da der Polymerisationsgrad der Cellulose beim Auflösen der Cellulose in NMMNO abnimmt. Außerdem weisen Aminoxide speziell im System NMMNO-Cellulose-Wasser im Allgemeinen eine nur begrenzte Thermostabilität sowie eine Neigung zu einer spontanen exothermen Reaktion auf. Um diese Probleme zu überwinden und Lyocell-Fasern wirtschaftlich herstellen zu können, gibt es im Stand der Technik eine Reihe von Lösungsansätzen.

So ist in der US-A-4144080 ausgeführt, dass sich bei hohen Temperaturen die Cellulose rascher in einem tertiären Amin-N-oxid auflöst und eine einheitlichere Lösung bildet, wenn die Cellulose mitsamt den bevorzugten Zugaben an tertiärem Amin-N-oxid und Wasser gemahlen wird. In der WO-94/28219 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Celluloselösung beschrieben, bei dem gemahlener Zellstoff und eine Aminoxidlösung in eine waagerechte, zylinderförmige Mischkammer gegeben werden. Die Mischkammer weist um deren Längsachse drehbare, axial beabstandete Rührelemente auf. Als Aminoxide können dabei neben NMMNO auch N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylpyrrolidon-oxid, Dimethylcyclohexylamin-oxid und andere verwendet werden. Die Mischung in der Mischkammer findet zwischen 65°C und 85°C statt. Gemäß der Lehre der WO-A-98/005702 wird der Zellstoff in einer Vorrichtung mit der wässrigen Lösung des tertiären Aminoxids gemischt, wobei die Mischvorrichtung ein Mischwerkzeug und einen während des Mischens rotierenden Behälter aufweist.

In der WO-A-98/005702 ist das Mischwerkzeug dahingehend verbessert, dass es als Paddel, Leiste oder Wendel ausgebildet ist und während des Mischens bevorzugt eine Belagbildung an den Innenoberflächen des Behälters verhindert. In der WO-A-96/33934 ist eine Puffervorrichtung beschrieben, die ein Mischgefäß und eine Förderschnecke als Austragseinrichtung umfasst. Auf diese Weise soll trotz einer batchweisen Zufuhr der Cellulose eine kontinuierliche Herstellung der Celluloselösung ermöglicht werden.

Das Verfahren der WO-A-96/33934 wurde mittlerweile durch das Verfahren der WO-96/33221 weiterentwickelt, bei dem eine homogene Cellulosesuspension aus zerkleinerter Cellulose und einer wässrigen Aminoxidlösung in einem einzigen Schritt hergestellt wird. Hierzu wird die zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wässrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebracht und so eine erste Mischung gebildet. Die erste Mischung wird auf eine Fläche schichtartig ausgebreitet und unter intensivem Mischen über diese Fläche transportiert. Dieser Prozess kann kontinuierlich durchgeführt werden. Weitere Verfahren, bei denen die Celluloselösung in Form einer dünnen Schicht behandelt wird, sind auch aus der EP-A-0356419, der DE-A-2011493 und der WO-A-94/06530 bekannt.

Auch die Zerkleinerung der Cellulose selbst ist Gegenstand von Patentveröffentlichungen. So ist in der US-A-4416698 als Vorteil erwähnt, wenn die Cellulose auf eine Teilchengröße von weniger als 0,5 mm gemahlen wird. In der WO-A-95/11261 wird vorzerkleinerter Zellstoff in eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht, um eine erste Suspension herzustellen. Diese erste Suspension wird anschließend gemahlen und dann unter Wärmezufuhr und vermindertem Druck in eine formbare Celluloselösung überführt. Um den beim Mahlen bzw. Zerkleinern der Cellulose anfallenden Staub in das Verfahren zurückzuführen, sind bei der WO-A-94/28215 Filter eingesetzt, durch die der Cellulosestaub von der Luft getrennt wird. In der WO-A-96/38625 ist eine Anlage beschrieben, die sowohl Zellstoffballen als auch Zellstoff in Blattform zerkleinern kann. Hierzu ist ein Abwurfschacht vorgesehen, der in einer Vorrichtung zum Vorzerkleinern des Zellstoffes mündet.

In der EP-B-0818469 wird vorgeschlagen, Zellstoff in wässrigen Aminoxidlösungen zu dispergieren und die so erhaltene Dispersion mit Xylanasen zu behandeln.

Neben diesen Bemühungen, eine homogene und spinnfähige Celluloselösung wirtschaftlich herzustellen, gibt es auch Versuche, das Problem der unter einer exothermen Reaktion spontan eintretenden Abbauerscheinungen der Celluloselösung zu beherrschen. In *Buijtenhuis et al.*, The Degradation and Stabilisation of Cellulose Dissolved in NMMNO, in: Papier 40 (1986) 12, 615-618 sind Untersuchungsergebnisse beschrieben, wonach Metalle in der Celluloselösung die Zersetzungstemperaturen des NMMNO herabzusetzen scheinen. Vor allem Eisen und Kupfer scheinen die Zersetzung von NMMNO zu beschleunigen. Andere Metalle, wie z.B. Nickel oder Chrom, üben in entsprechendem Vorkommen und entsprechender Konzentration ebenfalls einen negativen

Einfluss auf die Zersetzungseigenschaften der Celluloselösung auf, wenn sie in entsprechenden Konzentrationen vorkommen. Dennoch wird in der WO-A-94/28210 noch Edelstahl als Werkstoff für einen Spinnkopf verwendet, um den hohen Drücken während der Extrusion der Celluloselösung standzuhalten.

Hinzu kommt, dass das System NMMNO-Cellulose-Wasser im hochkonzentrierten NMMNO-Bereich die Eigenschaft besitzt, Metallionen aus den Prozessapparaten, wie den Leitungen, Filtern und Pumpen, herauszulösen, was die Systemstabilität herabsetzt. In der WO-A-96/27035 ist daher ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper beschrieben, bei dem zumindest ein Teil der mit der Celluloselösung in Kontakt befindlichen Materialien bis zu einer Tiefe von zumindest  $0,5\ \mu\text{m}$  zu zumindest 90% aus einem Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel enthalten soll. Wesentlich ist gemäß der Lehre der WO-A-96/27035, dass die restliche Zusammensetzung der Apparate und Rohrleitungen, insoweit sie in Kontakt mit der Celluloselösung kommen, kein Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Kobalt enthalten. Durch diese Maßnahme sollen gemäß der Lehre der WO-A-96/27035 exotherme Abbaureaktionen vermieden werden.

In der DE-C-198 37 210 schließlich, von der als nächstkommenden Stand der Technik ausgegangen wird, wird unabhängig vom Wassergehalt der eingesetzten Cellulose eine homogene Celluloselösung hergestellt. Hierzu wird die Cellulose, im Unterschied zur gängigen Methode, zunächst in Abwesenheit von NMMNO unter Homogenisierung in einem Pulper durch eine erste Scherzone gefördert und erst anschließend in einem minderwasserhaltiges NMMNO zugegeben.

Ein anderer Weg der Herstellung der Celluloselösung wird in der DE-A-44 39 149 beschrieben, die den nächstkommenden Stand der Technik bildet. Gemäß dem Verfahren der DE-A-44 39 149 wird die Cellulose enzymatisch vorbehandelt. Um die Wirksamkeit der enzymatischen Vorbehandlung zu steigern, kann die Cellulose vor der Vorbehandlung unter Scherung in Wasser aufgeschlagen werden. Anschließend wird die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abgetrennt und die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze aus NMMNO und Wasser eingetragen. Dabei kann zweckmäßigerweise die abgetrennte Flotte nach Ergänzung der Wasser- und Enzymverluste zur Vorbehandlung zurückgeführt werden. Allerdings hat sich in der Praxis diese Art der Verfahrensführung als unzureichend erwiesen, da die auf diesem Wege erhaltene Celluloselösung instabil ist.

Trotz all dieser verschiedenartigen Lösungsansätze, eine homogene und stabile Celluloselösung zu erhalten und diese unter Vermeidung exothermer Abbaureaktionen bis hin zu den Extrusionsöffnungen zu fördern, bleibt demnach die umweltfreundliche und wirtschaftliche Herstellung einer homogenen Celluloselösung und deren Stabilität problematisch.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine stabile und homogene Celluloselösung für das Lyocell-Verfahren zu schaffen, die umweltverträglich und wirtschaftlich herzustellen ist.

Diese Aufgabe wird für das eingangs genannte Verfahren dadurch gelöst, dass dem zurückgeführten Presswasser zusätzlich Frischwasser beigemischt wird und dass die Anteile von Presswasser und Frischwasser in Abhängigkeit von der Cellulose verändert werden.

Für die eingangs genannte Vorrichtung wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine Presswasserleitung, durch die im Betrieb wenigstens ein Teil des Presswassers vom Pressmittel zum Pulper rückführbar ist, und eine Mischungseinrichtung vorgesehen sind, durch die der Anteil des Presswassers in dem dem Pulper zugeleiteten Wasser veränderbar einstellbar ist.

Die erfindungsgemäße Lösung überrascht, denn obwohl durch die Presswasserrückführung aufgrund der im Presswasser enthaltenen Metallionen das System NMMNO-Cellulose-Wasser auf den ersten Blick destabilisiert wird, pendelt sich, wie Versuche zeigen, das System durch Zumischung des rückgeführten Presswassers zum Frischwasser auf einen stabilen Wert ein. Insgesamt lässt sich durch die Presswasserrückführung die Umweltverträglichkeit und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend verbessern.

Um bei der Mischung die unterschiedlichen Arten von Cellulose zu berücksichtigen, die mit ihren jeweils unterschiedlichen Cellulosegehalten und Bestandteilen die Stabilität der Celluloselösung beeinflusst, können die dem Pulper zugeführten Anteile von Presswasser und Frischwasser verändert werden. Durch die Zuführung von Frischwasser wird vermieden, dass sich in der Cellulose enthaltene und mit dem Presswasser ausgepresste Stoffe in zu großer Menge in der Suspension anreichern und nachfolgend zu einer Instabilität der Cellulosesuspension oder der Celluloselösung führen können. Insbeson-

dere kann durch diese Maßnahme verhindert werden, dass der Gehalt an Metallionen, die zu einer exothermen Reaktion der mit tertiärem Aminoxid versetzten Celluloselösung führen können, über kritische Werte steigt. Das im Pulper neu in den Kreislauf eingebrachte Frischwasser kann teil- oder vollentsalzt sein. Insgesamt wird das Verfahren aufgrund des wiederverwendeten Presswassers wirtschaftlicher und umweltverträglicher.

Die erfindungsgemäße Lösung erlaubt die Verwendung beliebiger Cellulosearten zur Herstellung von Lyocell-Fasern und macht das Verfahren somit wesentlich vielseitiger.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung können in einer Reihe von vorteilhaften, beliebig miteinander kombinierbaren Weiterbildungen weiter verbessert werden.

So ist insbesondere von Vorteil, wenn der Anteil des im Bereich des Pulpers zusätzlich zugeführten Wassers in Abhängigkeit vom Metallgehalt der Cellulose variiert wird. Das dem Pulper zum Aufschlagen der Cellulose insgesamt zugeführte Wasser kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung zwischen 50% und 100% Presswasser enthalten. Durch die Änderung der Wassermischung kann eine hohe Umweltverträglichkeit des Verfahrens bei gleichzeitiger Systemstabilität erreicht werden, da stets ein Teil des Presswasser im System verbleibt und nicht in die Umwelt gelangt. Gleichzeitig wird durch die Steuerung der Zusammensetzung des Wassers im Pulper die Stabilität der Suspension auf sichere Werte eingestellt. Da der Metallionengehalt, insbesondere der Eisenionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ), der Kupferionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) und der Molybdänionengehalt, bei unterschiedlichen Cellulosearten stark variiert, kann aufgrund der Einstellung der Wasserzusammensetzung ein breites Spektrum an verschiedensten Cellulosearten verarbeitet werden, ohne dass das Risiko einer exothermen Reaktion steigt.

Durch Änderung des Frischwasseranteils und/oder des Presswasseranteils im Wasser zum Aufschlagen der Cellulose im Pulper kann der Metallgehalt der Celluloselösung unabhängig vom verwendeten Cellulose Typ gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung auf unter 20 mg/kg eingestellt werden. Vorteilhaft werden die Anteile des Frischwassers und/oder des Presswasseranteils so eingestellt, dass der Metallgehalt der Celluloselösung auf unter 10 mg/kg, noch mehr bevorzugt auf unter 5 mg/kg eingestellt wird. Durch diese Werte sind nach Hinzufügen von tertiärem Aminoxid zur Celluloselösung sehr gute Stabilitätswerte bei einem sehr geringen Risiko exothermer Reaktionen erzielbar.



Die Anteile von Frischwasser und Presswasser können über eine Mischeinrichtung verändert werden. Die Mischeinrichtung kann dabei von einer Steuereinrichtung so angesteuert werden, dass der Metallgehalt bzw. der Gehalt an vorbestimmten Metallionen in der Celluloselösung oder der Cellulosesuspension auf einen vorbestimmten Wert bzw. Bereich geregelt wird. Dadurch wird erreicht, dass, wie oben erwähnt, trotz der unter hoher Aminoxidkonzentration verlaufenden Lösungsherstellung und der dadurch gegebenen höheren Lösekraft des NMMNO von Metallionen aus metallischen Apparaten der Grundgehalt an Metallionen vor der Lösungsherstellung gesenkt wird.

Um den Metallgehalt der Celluloselösung bzw. die Zusammensetzung des dem Pulper zum Aufschlagen der Cellulose zugeführten Wassers genau bestimmen zu können, ist es von Vorteil, wenn der Gehalt an Metallionen in der Cellulosesuspension und/oder der Celluloselösung beispielsweise durch geeignete Sensoren überwacht wird.

Das Spektrum der verarbeitbaren Cellulosen kann auch dadurch vergrößert werden, dass die Suspension zunächst im Wesentlichen ohne Zusatz eines Lösungsmittels tertiären Aminoxids wie NMMNO hergestellt wird. Über die Steuerung der Anteile von Cellulose und Wasser in der Suspension können Cellulosesuspensionen nahezu gleicher Zusammensetzung Cellulosen mit unterschiedlichsten Wassergehalten verarbeitet werden.

Die Stabilität der Celluloselösung kann gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung durch die Zugabe von metallbindenden Zusatzstoffen beispielsweise zu dem Wasser, mit dem die Cellulose aufgeschlagen wird, erhöht werden. Die metallbindenden Zusatzstoffe setzen die Neigung der ein tertiäres Aminoxid enthaltenden Celluloselösung zur spontanen exothermen Reaktion herab. Als metallbindende Zusatzstoffe kommen beispielsweise Komplexbildner oder Stabilisatoren im alkalischen oder sauren Bereich in Frage.

Das zum Pulper zurückgeführte Presswasser kann vor dem Aufschlagen der Cellulose gefiltert werden, um Rückstände, Partikel und Ionenprodukte, insbesondere Metallionenprodukte herauszufiltern. Das zurückgeführte Presswasser kann vor oder nach dem Aufschlagen der Cellulose, jedenfalls aber vor einer weiteren Verwendung auch osmotisch behandelt werden. Weitere Filtrationstechniken und -verfahren umfassen Oberflächenfilter, Tiefenfilter, Membranfilter, Plattenfilter, Spaltfilter, Separatoren, Zentrifugen,

Hydrozyklone, Bandfilter und Vakuumbandfilter, Kerzenfilter, Filterpressen, Rotationsfilter, Rückspülfilter und Mehrschichtfilter.

Aus der wie oben beschriebenen Vorbehandlung der Cellulose, der Cellulosesuspension und der Celluloselösung wird schließlich eine extrudierbare Celluloselösung gewonnen, die in einem Extrusionskopf durch eine oder mehrere Extrusionsöffnungen in einen Luftspalt extrudiert und im Luftspalt verzogen werden kann, um Endlosformkörper mit vororientierten Polymerketten in Form von Fasern, Fäden, Folien und Membranen zu bilden.

Zur Herstellung der Celluloselösung wird das NMMNO vorzugsweise in einer Scherzone, d.h. in einem Bereich, in dem auf die Cellulosesuspension Scherspannungen wirken, zugeführt. Auf diese Weise entsteht eine hochkonsistente Maische, die in einer anschließenden Verdampfungsstufe in die Spinnlösung überführt werden kann. Die Cellulosekonzentration in der Maische ist in diesem Verfahrensschritt sehr groß und kann mehr als 10 % betragen.

Die Scherzonen können beispielsweise in einem oder mehreren Rühr- und Fördermittel ausgebildet sein, in denen durch Scherelemente oder Fördererelemente wie Paddeln, Schnecken, Schaufeln auf die Cellulosesuspension eingewirkt wird.

Im Folgenden wird eine Ausführungsform der Erfindung mit Bezug auf die Zeichnungen beispielhaft beschrieben. Dabei können die Merkmale, wie sie gemäß den obigen Ausführungsformen einzelnen vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung zuzurechnen sind, beliebig miteinander kombiniert und auch weggelassen werden. Außerdem wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen dokumentiert.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung einer Celluloselösung in einer schematischen Darstellung, wobei durch die Ausführungsform das erfindungsgemäße Verfahren ausführbar ist;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung der Verfahrensschritte zur Herstellung der Cellulosesuspension;
- Fig. 3 eine schematische Darstellung des Verlaufs der Menge der ausgebrachten Einsenionen über die Zeit;

Fig. 4 eine schematische Darstellung des chemischen Sauerstoffbedarfs im Presswasser über die Zeit;

Fig. 5 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Steuerung der Presswasserrückführung und des Metallgehaltes.

Fig. 1 zeigt eine Anlage 1 zur Herstellung von Endlosformkörpern 2, beispielsweise Spinnfäden, aus einer spinnbaren Celluloselösung enthaltend Wasser, Cellulose und tertiäres Aminoxid.

Zunächst wird Cellulose in Form von Blättern bzw. Platten 3 und/oder Rollen 4 einem Pulper 5 batchweise zugeführt. Im Pulper 5 wird die Cellulose 3, 4 mit Wasser, symbolisch dargestellt durch den Pfeil 6, aufgeschlagen und eine Cellulosesuspension, vorzugsweise noch ohne Lösungsmittel bzw. Aminoxid, gebildet. Zur Homogenisierung und Stabilisierung der Cellulosesuspension können Enzyme zugesetzt werden.

Die Menge des zugeschlagenen Wassers 6 wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Cellulose bestimmt. Typischerweise beträgt der Wassergehalt der eingesetzten Cellulose zwischen 5 und 15 Masseprozent. Diese Schwankungsbreite wird durch entsprechende Änderung der Zugabe von Wasser ausgeglichen, so dass der Wassergehalt der Cellulosesuspension bzw. das Flottenverhältnis Feststoff/Flüssigkeit in etwa konstant bleibt bzw. einen frei gewählten Wert erreicht.

Aus dem Pulper 5 wird die Cellulosesuspension durch eine Dickstoffpumpe 7 über ein Leitungssystem 8 zu einer Presseinrichtung 9 geleitet, wobei die Cellulosesuspension aus Wasser und Cellulose bevorzugt bei einem Temperaturbereich von 75 bis 100°C gehalten wird.

In der Presseinrichtung wird die vom Pulper 5 erzeugte Cellulosesuspension beispielsweise durch rotierende Walzen 10 abgepresst. Das abgepresste Wasser bzw. Presswasser 11 wird durch ein Auffangorgan 11' aufgefangen und durch ein Fördermittel 12, durch eine optionale Filtereinrichtung 13 und durch eine Mischeinrichtung 14 zumindest zum Teil als Wasser 6 wieder dem Pulper 5 zurückgeführt. Die Presseinrichtung 9 kann auch mit einer Absaugeinrichtung (nicht gezeigt) versehen sein, mit der überschüssiges Wasser aus der Cellulosesuspension abgesaugt wird. Das abgesaugte Wasser wird bei dieser Ausgestaltung wie das Presswasser zumindest zum Teil wieder zum Pulper 5 zurückgeführt. Im Sinne der Erfindung ist auch ein abgesaugtes oder auf einem anderen

Wege aus der Cellulosesuspension entferntes Wasser ein Presswasser, das zum Aufschlagen der Cellulose wiederverwendet werden kann.

Der Filter 13 kann einen oder mehrere Oberflächenfilter, Tiefenfilter, Membranfilter, Plattenfilter, Spaltfilter, Separatoren, Zentrifugen, Hydrozyklone, Bandfilter und Vakuumbandfilter, Kerzenfilter, Filterpressen, Rotationsfilter, Rückspülfilter und Mehrschichtfilter umfassen. Außerdem kann im Filter 13 das Presswasser 11 osmotisch behandelt werden; alternativ oder zusätzlich können Metallionen sowie Teilchen aus dem Presswasser 11 herausgefiltert werden bzw. metallbindende Zusätze dem Presswasser 11 zugeführt werden.

Über die Mischeinrichtung 14 werden die jeweiligen Anteile des Presswassers 11 und des aus einer weiteren Frischwasserquelle zugeführten Frischwassers 15 in dem dem Pulper 5 zugeführten Wassers eingestellt. Außerdem wird durch die Mischeinrichtung 14 der Anteil des Presswassers 11 eingestellt, der durch eine Abwasserleitung 16 aus der Anlage 1 geleitet wird.

Die Mischeinrichtung 14 kann beispielsweise ein Mehrwegventil oder mehrere Ventile umfassen. Die Mischeinrichtung 14 wird durch eine Steuereinrichtung 17 gesteuert, so dass auf ein Ausgangssignal der Steuereinrichtung über wenigstens eine Steuerleitung 18 die Anteile des Presswassers 11 und des Frischwassers 15 in dem dem Pulper 5 zugeführten Wasser 6 auf variabel vorgebbare Werte eingestellt werden können.

Nach dem Abpressen wird die Cellulosesuspension weiter durch das Leitungssystem 8 in ein Rühr- oder Fördermittel 19 transportiert, in dem über ein Rühr- oder Förderwerkzeug 20, wie Schnecken, Paddel oder Schaufeln, eine auf die Cellulosesuspension wirkende Scherspannung erzeugt wird. Für das Rühr- und Fördermittel 19 können keine Ringschichtmischer eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von der Fa. DRAIS Misch- und Reaktionssysteme stammen und unter der Bezeichnung CoriMix® vertrieben werden. Die Ringschichtmischer dienen nämlich lediglich der Befeuchtung bzw. Imprägnierung von trockenen cellulosischen Materialien, die im hier beschriebenen Prozess nicht eingesetzt werden.

In dem Bereich der Scherspannungen, in der sogenannten Scherzone, wird über eine Leitung 21 ein tertiäres Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, in wässriger Form der Cellulosesuspension mit einem Molverhältnis NMMNO/H<sub>2</sub>O zwischen 1:1 und

1:2,5 als Lösungsmittel für die Cellulose zugeführt. Außerdem können in der Scherzone Zusatzstoffe wie Stabilisatoren und Enzyme, organische Additive, Mattierungsstoffe, Alkalien, feste oder flüssige Erdalkalien und/oder Farbstoffe der Cellulosesuspension beigemischt werden.

Die Konzentration des zugeführten NMMNO hängt von der Wasserhaltigkeit der sich gerade in der Cellulosesuspension befindlichen Cellulose 3, 4 ab. Das Rühr- oder Fördermittel 19 wirkt als ein Mischer, in dem das tertiäre Aminoxid mit der Cellulosesuspension vermischt und die Celluloselösung hergestellt wird. Anschließend wird die mit NMMNO versetzte Celluloselösung über das Leitungssystem 8 zu einem zweiten Rühr- bzw. Fördermittel 22 gefördert. Im Rühr- bzw. Fördermittel 22 kann eine Verdampfungsstufe umfasst sein. Ab dem Rühr- bzw. Fördermittel 22 kann das Leitungssystem beheizt sein. Das beheizte Leitungssystem ist in Fig. 1 im Gegensatz zu dem unbeheizten Leitungssystem 8 mit dem Bezugszeichen 8' versehen. Insbesondere kann ein Leitungssystem verwendet werden, wie es in der WO 01/88232 A1, der WO 01/88419 A1 und der WO 03/69200 A1 beschrieben ist.

Nach der Zugabe des tertiären Aminoxids wird in der Leitung 8' und/oder in wenigstens einer der Scherzonen 19, 22, oder vor und/oder nach einer der Scherzonen, der Metallgehalt der Celluloselösung über Sensoren 23, 23' gemessen und ein für den Metallgehalt oder den Gehalt an einzelnen Metallionen, wie Eisen-, Chrom-, Kupfer- und/oder Molybdänionen, repräsentatives Signal an die Steuereinrichtung 17 ausgegeben. Der Metallionengehalt kann in einer weiteren Ausgestaltung alternativ oder zusätzlich zu einer automatischen inline-Probenentnahme auf nasschemischem Wege nach einer manuellen Probenentnahme in einem Laboranalyseautomaten bestimmt und von dort automatisch oder manuell an die Steuereinrichtung 17 weitergegeben werden. Allerdings ist bei einer manuellen Probenentnahme gegenüber der automatischen inline-Probenentnahme direkt aus dem Leitungssystem 8, 8' nachteilig, dass die Rückkopplung zur Steuerung des Metallionengehalts einen manuellen Verfahrensschritt beinhaltet und damit nicht automatisiert werden kann.

Die Steuereinrichtung 17 vergleicht den von den Sensoren 23, 23' gemessenen Metallgehalt mit vorbestimmten Grenzwerten und gibt in Abhängigkeit von diesem Metallgehalt ein Signal an die Mischeinrichtung 14 aus. Durch das Steuerungssignal an die Mischeinrichtung 14 wird in Abhängigkeit vom Metallgehalt der Celluloselösung die Zusammen-

setzung des an den Pulper 5 geführten Wassers 6 eingestellt und der Metallgehalt bzw. der Gehalt an einzelnen Metallionen in der mit tertiärem Aminoxid versetzten Celluloselösung auf einen vorbestimmten Wert geregelt. Da sich die Konzentration an Reaktionen in der Celluloselösung nach der Verdampfungsstufe erhöht, ist bevorzugt ein Sensor vorgesehen, der den Metallgehalt der Celluloselösung nach Zugabe aller Bestandteile und nach sämtlichen Verdampfungsstufen überwacht.

Ist beispielsweise der Metallgehalt der Celluloselösung, wie er durch die Sensoren 23, 23' oder auf nasschemischem Wege erfasst wird, zu hoch, so wird der Anteil von Frischwasser in dem dem Pulper 5 zugeführten Wasser 6 erhöht. Der Metallgehalt wird dabei durch die Steuereinrichtung 17 so eingestellt, dass er unterhalb von 20 mg/kg, bevorzugt unter 10 mg/kg und am meisten bevorzugt unterhalb von 5 mg/kg bleibt. Der Metallgehalt kann auch vor der Bildung der Celluloselösung, also noch in der Cellulosesuspension, festgestellt werden, wobei diese Messung angemessener ist als die Messung des Metallgehalts direkt in der Celluloselösung.

Die Steuereinrichtung 17 berücksichtigt bei der Steuerung der Zusammensetzung des Wassers 6 den im Vorab bestimmten Metallgehalt der dem Pulper 5 zugeführten Cellulose 3, 4. Hierzu kann über ein Eingabegerät 24 der analysierte Metallgehalt der gerade verwendeten Cellulose 3, 4 an einzelnen Metallionen oder der Gesamtgehalt an Metall der Steuereinrichtung 17 eingegeben werden. Diese Voreinstellung wird bei der Bestimmung der Anteile des Presswassers und des Frischwassers in dem dem Pulper 5 zugeführten Wasser berücksichtigt. Beispielsweise wird bei Cellulosen mit hohem Metallgehalt von vornherein ein höherer Anteil von Frischwasser 15 dem Pulper 5 zugeführt oder es werden bestimmte metallbindende Zusätze der Cellulosesuspension beigemischt.

Sinkt der Metallgehalt, wie er von den Sensoren 23, 23' in der mit tertiären Aminoxid versetzten Celluloselösung erfasst wird, unter einen vorbestimmten Grenzwert, der als ausreichend für die Sicherheit gegen exotherme Reaktionen betrachtet wird, beispielsweise 10 mg/kg, so wird der Anteil des Presswassers in dem dem Pulper 5 zugeführten Wasser erhöht. Dadurch wird bei ausreichender Sicherheit gegen exotherme Reaktionen weniger Frischwasser verbraucht und weniger Presswasser an die Umwelt abgegeben.

Nach dem Rühr- bzw. Fördermittel 22 wird die nunmehr extrudierbare Celluloselösung zu einem Extrusionskopf 25 geleitet, der mit einer Vielzahl von Extrusionsöffnungen (nicht gezeigt) versehen ist. Durch jede dieser Extrusionsöffnungen wird die hochviskose Celluloselösung zu jeweils einem Endlosformkörper 2 in einen Luftspalt 26 extrudiert. Eine Orientierung der Cellulosemoleküle findet durch eine Verstreckung der nach der Extrusion noch viskosen Celluloselösung statt. Hierzu wird die extrudierte Celluloselösung über ein Abzugswerk 27 mit einer Geschwindigkeit von den Extrusionsöffnungen weggezogen, die größer als die Extrusionsgeschwindigkeit ist.

Nach dem Luftspalt 26 durchqueren die Endlosformkörper 2 ein Fällbad 28 enthaltend ein Nichtlösungsmittel wie Wasser, wodurch die Cellulose in den Endlosformkörpern 2 ausgefällt wird. Im Luftspalt 26 werden die Endlosformkörper 2 durch einen Kühlgasstrom 26' gekühlt. Hierbei hat sich entgegen der in der WO 93/19230 A1 bzw. EP 584 318 B1 vertretenen Theorie als wesentlich vorteilhafter herausgestellt, wenn der Kühlgasstrom nicht unmittelbar nach dem Austritt der Endlosformkörper 2 aus der Düse, sondern erst in einem Abstand von der Düse auf die Endlosformkörper 2 auftritt. Um optimale Fasereigenschaften zu erzielen, sollte der Kühlgasstrom turbulent sein und eine Geschwindigkeitskomponente in Extrusionsrichtung aufweisen, wie dies in der WO 03/57951 A1 und in der WO 03/57952 A1 beschrieben ist.

Anschließend werden die Endlosformkörper weiter behandelt, beispielsweise in einer Vorrichtung 28 gewaschen, aviviert, chemisch behandelt, um die Vernetzungseigenschaften zu beeinflussen, und/oder getrocknet sowie in einer Vorrichtung 29 weiter abgepresst. Die Endlosformkörper können durch eine nicht dargestellte Schneidevorrichtung auch zu Stapelfasern verarbeitet und in Vliesform aus der Vorrichtung 1 geleitet werden.

Die gesamte Förderung der Celluloselösung im Leitungssystem 8' erfolgt kontinuierlich, wobei im Leitungssystem 8' Pufferbehälter 30 vorgesehen sein können, um Schwankungen der Fördermenge und/oder des Förderdruckes aufzufangen und eine kontinuierliche Bearbeitung ohne die Entstehung von Totwassergebieten zu ermöglichen. Das Leitungssystem 8' ist mit einem Heizsystem (nicht gezeigt) ausgestattet, um die Celluloselösung während der Förderung auf einer Temperatur zu halten, in der ohne Zersetzung des tertiären Aminoxids die Viskosität für eine wirtschaftliche Förderung ausrei-

chend niedrig ist. Die Temperatur der Celluloselösung in dem Leitungsbereich 8' beträgt dabei zwischen 75 und 110°C.

Gleichzeitig wird durch die hohe Temperatur die Homogenisierung und gleichmäßige Durchmischung gefördert, die durch statische oder rotierende Mischer erhöht werden kann.

Die Verweilzeit der Cellulosesuspension oder -lösung im Leitungssystem 8, 8' von der Dickstoffpumpe 7 bis zum Extrusionskopf 25 beträgt zwischen 5 Minuten und 2 Stunden, vorzugsweise bei etwa 30 bis 60 Minuten.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun anhand von Versuchsbeispielen beschrieben.

Im Folgenden werden für die Mengenangaben Werte verwendet, die mit der Menge des eingebrachten Zellstoffes normiert wurden.

Eine erste Reihe von Versuchen befasst sich mit der Zellstoffvorbehandlung zur Herstellung der Cellulosesuspension und der Untersuchung des Presswassers. Im Folgenden wird dabei auf die schematische Darstellung der Vorbehandlung in Fig. 2 verwiesen, ferner werden die Bezugszeichen der Fig. 1 verwendet.

### **Versuchsbeispiel 1**

In einem Pulper 5 der Firma Grubbens mit einem Nettofüllvolumen von 2 m<sup>3</sup> wurde in einem Verfahrensschritt A Zellstoff 3, 4 (vgl. Fig. 1) vom Typ MoDo Dissolving Wood Pulp Fichtensulfitzellstoff mit Wasser 6 in einem Mischungsverhältnis 1:17 (Feststoffdichte 5,5 %) angesetzt. Der Zellstoff wies ein Cuoxam dp 650 auf und einen  $\alpha$ -Cellulosegehalt von > 95 %. Andere mögliche Zellstoffe sind Sappi Eukalyptus, Bacell Eucalyptus, Tembec Temfilm HW, Alicell VLV und Weyerhäuser  $\alpha$ -Cellulose von < 95 %. Das zugeführte Wasser 6 bestand zu 30 Teilen aus vollentsalztem Frischwasser 15 und zu 70 Teilen aus Presswasser.

Unter heftigem Rühren wurde technisch reine Ameisensäure 30 im Verhältnis 1:140 und eine flüssige Enzympräparation 31 im Verhältnis 200:1 jeweils bezogen auf den Cellulosegehalt beigemischt. Für eine Dauer von etwa 35 Minuten wurde dann eine enzymatische Vorbehandlung durchgeführt, bis eine homogene Cellulosesuspension vorlag. Als Enzympräparation 31 kann ein Cellulaseenzymkomplex wie beispielsweise Celluprack® AL 70 der Firma Bioprack GmbH oder Cellusoft der Firma Novo Nordisk verwendet werden.



Anschließend wurde die Vorbehandlung in einem Verfahrensschritt B durch Beigabe von Natronlauge 32 im Verhältnis 1:500 bezogen auf den Cellulosegehalt der Cellulosesuspension im Pulper 5 abgebrochen.

Die Cellulosesuspension wurde dann in einem Verfahrensschritt C in einem als Pressmittel 9 dienenden Vakuumbandfilter mit anschließender Abpressung der Firma Pannevis auf ca. 50 % entwässert, so dass der abgepresste Zellstoff einen Trockengehalt von ca. 50 % aufwies. Aus Schritt C wurde der abgepresste Zellstoff dann über die Leitung 8 zur Erzeugung einer Celluloselösung enthaltend NMMNO, Wasser und Cellulose weitergeleitet. Diese Schritte sind in Fig. 2 der Einfachheit halber nicht dargestellt.

Das Presswasser wurde im Pressmittel 9 aufgefangen und über die Leitung 11 (vgl. Fig. 1) abgeleitet. Ca. 75 % des Presswassers wurden zurück zum Pulper 5 geleitet, ca. 25 % des Presswassers wurden über die Leitung 16 einer Abwasserreinigung zugeführt.

Der Polymerisationsgrad des Zellstoffes wurde immer so gewählt, dass man in der Spinnlösung einen dp (degree of polymerization) von etwa 450 bis etwa 550 erreichte. In der Spinnlösung wurde die Cellulosekonzentration auf ca. 12 % eingestellt.

Das im System 34 verbleibende Presswasser wurde in einer Mischungseinrichtung 14 (vgl. Fig. 1) in einem Verfahrensschritt D mit dem voll entsalzten Wasser wieder vermischt, wie oben beschrieben ist.

### **Versuchsbeispiel 2**

In einem weiteren Versuch wurden sämtliche Schritte des Versuchsbeispiels 1 wiederholt. Lediglich im Verfahrensschritt A wurde die Menge der zugesetzte Enzympräparation auf 125:1 bezogen auf den Cellulosegehalt der Cellulosesuspension verringert.

### **Versuchsbeispiel 3**

In einem weiteren Versuch wurden die Schritte aus den Versuchsbeispielen 1 und 2 wiederholt und lediglich im Verfahrensschritt A keine Enzympräparation mehr zugegeben.

### **Ergebnisse der Versuchsbeispiele 1 bis 3**

Um die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zu überprüfen, wurde das beim Abpressvorgang aufgefangene Presswasser auf seinen Kupfer- und Eisen-Ionengehalt analysiert, außerdem wurde der chemische Sauerstoffbedarf bestimmt.

Als Ergebnis dieses Versuches lässt sich festhalten, dass durch die Kreislaufführung eines Teiles des Presswassers in den ersten Pulpzyklen die erfassten Messwerte der Inhaltsstoffe ansteigen. Da jedoch permanent ein Teil des Presswassers mit den darin gelösten Inhaltsstoffen ausgeschleust wird, stellt sich nach einiger Zeit ein konstanter Zustand ein, in dem der Gehalt der Inhaltsstoffe, insbesondere der Metallionen, gleich bleibt.

Insgesamt wurden bei der Presswasserrückführung ca. 10 % der vom Zellstoff 3, 4 eingebrachten Eisenionen und ca. 40 % der vom Zellstoff eingebrachten Kupferionen entfernt. Im kontinuierlichen Anlagenbetrieb dürfte bei Rückführung des Presswassers der auf die Menge des vom Zellstoff eingetragenen Eisens bezogene prozentuelle Anteil des aus dem System 34 ausgebrachten Eisens zwischen 22 % und 35 % liegen.

Fig. 3 gibt schematisch den zeitlichen Verlauf der Eisenionenausbringung wieder.

Der stabile Endzustand des Systems 34 wird, wie die Versuchsbeispiele 1 bis 3 zeigen, dabei unabhängig von der Menge der eingebrachten Enzyme bei der Cellulosevorbehandlung erreicht.

Dies wird auch durch die zeitliche Änderung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) bestätigt, wie er in Fig. 4 dargestellt ist. Der chemische Sauerstoffbedarf wurde nach DIN 38409 im Presswasser bestimmt und nähert sich mit zunehmender Dauer der Presswasserrückführung einem konstanten Wert an.

Des Weiteren wurde in den gemäß den Versuchsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Celluloselösungen der Polymerisationsgrad und daraus der dp-Abbau sowie die Onset-Temperatur der Spinnlösung als Indikator für deren Stabilität bestimmt. Die Ergebnisse für die Versuchsbeispiele sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1**

Versuchs- beispiel	dp-Abbau [%]	T <sub>onset</sub> °C
1	9	160
2	27	165
3	27,5	165

Wie sich aus Tabelle 1 ergibt, ist die durch Presswasserrückführung erhaltene Celluloselösung stabil und weist eine Onset-Temperatur von wenigstens 160° C auf. Diese Onset-Temperatur ist wesentlich höher als die Onset-Temperatur wie sie beispielsweise bei einem Pulpen in N-Oxid direkt auf eine 12 %ige Celluloselösung erreicht wird. Nach Versuchen wird bei dieser Vorgehensweise nämlich eine Onset-Temperatur von höchstens 147° C erreicht. Die Onset-Temperatur nach Tabelle 1 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Presswasserrückführung liegt auch oberhalb der Onset-Temperatur, wie sie bei dem Verfahren der WO 95/08010 erzielt wird und die in der Praxis um 150° C liegt.

Anhand dieser Untersuchungen zeigt sich, dass trotz der Presswasserrückführung die Onset-Temperaturen noch über den Onset-Temperaturen der Trockenverarbeitung von Cellulose liegen und durch eine enzymatische Vorbehandlung der Cellulose gesteigert werden können. Damit ist die Presswasserrückführung für den industriellen Einsatz geeignet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Auswirkung der im Presswasser enthaltenen Stoffe auf die Stabilität der Celluloselösung untersucht. Hierzu wurde bei den Versuchsbeispielen 1 und 3 jeweils ein Konzentrat aus 5 l Presswasser im Verhältnis 1:270 der Celluloselösung beigemischt und auf eine Presswasserrückführung verzichtet.

In beiden Fällen, einmal gemäß der Vorgehensweise von Versuchsbeispiel 1 ohne enzymatische Vorbehandlung und einmal gemäß der Vorgehensweise von Versuchsbeispiel 3 mit enzymatischer Vorbehandlung ergibt sich durch das Presswasserkonzentrat jeweils ein Absinken der Onset-Temperatur auf ca. 141° C. Somit ist nachgewiesen, dass das Presswasser grundsätzlich die Stabilität der Celluloselösung herabsenkt. Diese Destabilisierung der Celluloselösung lässt sich jedoch durch die Presswasserrückführung vermeiden. Der Anteil des rückgeführten Presswassers hängt von der Art der verwendeten Cellulose ab.

Der Eisen- und Kupfergehalt sowie der Metallionengehalt der Cellulose insgesamt variiert bei den verschiedenen Arten von Cellulose beträchtlich, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht. Der Metallgehalt der verschiedenen Cellulosearten wurde durch Veraschen im Platintiegel nach DIN EN ISO 11885 (E22) sowie mit der Flammen-AAS bestimmt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Anteil des rückgeführten Presswassers in Abhängigkeit von der Art der Cellulose eingestellt, beispielsweise nach den Spezifikationen der Hersteller über deren Metallanteile.

Tabelle 2

Zellstoffeinsatz								
Inhaltsstoffe	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff	Zellstoff
Zellstoff	1	2	3	4	5	6	7	8
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fe	1,3	2,0	1,6	5,8	2,2	2,6	14	13
Mn	< 0,3	< 0,1	0,2	0,33	k.A.	< 0,3	0,4	< 0,3
Mg	2	2	226	32	138	2	21	7,8
Co	0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Ca	54	4	37	64	30	6	130	27
Cr	< 0,3	< 0,3	1,4	< 0,3	< 0,3	0,4	< 0,3	< 0,3
Mo	< 0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Ni	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Cu	0,3	< 0,2	0,2	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,3	0,3
Na	396	48	93	92	263	176	335	8,2

Eine letzte Versuchsreihe wurde mit dem schematischen Versuchsaufbau der Fig. 5 gefahren. In Fig. 5 sind dabei die Bezugszeichen der Fig. 1 und 2 für Elemente mit ähnlicher oder gleicher Funktion verwendet.

Mit dem Aufbau der Fig. 5 wurde die dem Pulper 5 rückgeführte Menge an Presswasser dem Eisen- und Kupfergehalt der ausgepressten Cellulose angepasst.

Bei der Anordnung der Fig. 5 wurde durch die Sensoren 23, 23' (vgl. Fig. 1) als für den Metallionengehalt repräsentative Werte der Eisenionen- und Kupferionengehalt gemessen.

Durch die Steuerung des Anteils des Presswassers in dem dem Pulper 5 zugeführten Wasser 6 wurde die Eisenkonzentration möglichst knapp unterhalb 10 mg/kg atro und die Kupferkonzentration knapp unterhalb 0,2 mg/kg atro gehalten. Diese Werte waren für eine ausreichende Stabilität der Celluloselösung in der Leitung 8 bei gleichzeitig maximaler Einbehaltung des Presswassers innerhalb des Systems 34 und demzufolge minimaler Ausschleusung des Presswassers 16 aus dem System 34 möglich.

Die Steuerung des Metallionengehaltes erfolgte in der Weise, dass bei Überschreiten eines dieser beiden Grenzwerte die aus dem System 34 ausgeschleuste, zur Abwasserreinigungsanlage geführte Presswassermenge durch Öffnen eines Ventils 38 erhöht wurde. Gleichzeitig wurde durch Schließen des Ventils 39 der Anteil an rückgeführtem Presswasser im Vorbehandlungsschritt reduziert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Celluloselösung, aus der Endlosformkörper (2) extrudierbar sind, wobei bei dem Verfahren aus Cellulose und Wasser zunächst eine Cellulosesuspension, die unter Erzeugung von Presswasser abgepresst wird, und dann aus der Cellulosesuspension durch Zugabe von tertiärem Aminoxid die Celluloselösung hergestellt wird und wobei das Presswassers zum Aufschlagen der Cellulose rückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem zurückgeführten Presswasser zusätzlich Frischwasser beigemischt wird und dass die Anteile von Presswasser und Frischwasser in Abhängigkeit vom Cellulosetyp verändert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des Frischwassers in Abhängigkeit vom Metallgehalt der Cellulose variiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Frischwasser wenigstens teilentsalzt ist.
4. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass durch Änderung des Frischwasseranteils und/oder des Presswasseranteils im Wasser zum Aufschlagen der Cellulose der Metallgehalt der Cellulosesuspension und/oder Celluloselösung unterhalb eines vorbestimmten Höchstwertes eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallgehalt unter 20 mg/kg eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallgehalt der Celluloselösung auf unter 10 mg/kg eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallgehalt der Celluloselösung auf unter 5 mg/kg eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Cellulosesuspension zunächst im Wesentlichen ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines tertiären Aminoxids, hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim Aufschlagen der Cellulose metallbindende Zusatzstoffe beigemischt werden.
10. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim Aufschlagen der Cellulose Stabilisatoren beigemischt werden.
11. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim Aufschlagen der Cellulose Enzyme beigemischt werden.
12. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasser zum Aufschlagen der Cellulose zwischen 50% und 100% Presswasser enthält.
13. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Metallionen in der Celluloselösung überwacht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Kupfer-, Eisen- und/oder Molybdänionen in der Celluloselösung überwacht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Metallionen an einer manuell entnommenen Probe aus der Celluloselösung und/oder Cellulosesuspension erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallionengehalt automatisch durch eine inline-Analyse bestimmt wird.
17. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung des zum Aufschlagen verwendeten Wasser in Abhängigkeit von dem gemessenen Gehalt an Metallionen in der Celluloselösung und/oder -suspension verändert wird.
18. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der abgepressten Cellulosesuspension N-Methylmorpholin-N-oxid zugeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration des tertiären Aminoxids in der Celluloselösung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der abgepressten Cellulose geändert wird.

20. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Presswasser vor dem Aufschlagen der Cellulose gefiltert wird.
21. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Presswasser vor dem Aufschlagen der Cellulose osmotisch behandelt wird.
22. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Celluloselösung zu wenigstens einem Endlosformkörper (2) extrudiert wird.
23. Vorrichtung (1) zur Herstellung einer Celluloselösung, aus der Endlosformkörper (2) herstellbar sind, mit einem Pulper (5), in dem im Betrieb Cellulose (3, 4) und Wasser (16) zu einer Celluloselösung vermischbar sind, und mit einer Presseinrichtung (10), durch die im Betrieb das Wasser in Form von Presswasser aus der Celluloselösung pressbar ist, und mit einem Mischer, durch das im Betrieb der Cellulosesuspension zur Bildung einer Celluloselösung tertiäres Aminoxid zumischbar ist, **gekennzeichnet durch** eine Presswasserleitung (11), durch die im Betrieb wenigstens ein Teil des Presswassers von der Presseinrichtung (10) zum Pulper (5) rückführbar ist, und durch eine Mischeinrichtung (14), durch die der Anteil des Presswassers in dem dem Pulper (5) zurückgeführten Wasser veränderbar einstellbar ist.
24. Vorrichtung (1) nach Anspruch 23, **gekennzeichnet durch** eine Abwasserleitung (16), durch die in Betrieb ein Teil des Presswassers aus der Vorrichtung (1) leitbar ist.
25. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 23 oder 24, **gekennzeichnet durch** wenigstens einen Sensor (23, 23'), durch den der Gehalt an wenigstens einer Metallionenart in der Celluloselösung bestimmbar ist.
26. Vorrichtung (1) nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sensor (23, 23') Teil eines Laboranalyseautomaten ist, der nach einer manuellen Probenentnahme aus dem Leitungssystem (8, 8') mit einer Probe bestückbar ist.
27. Vorrichtung (1) nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sensor (23, 23') Teil eines inline-Analysesystems ist, durch das der Metallionengehalt im Leitungssystem (8, 8') im wesentlichen automatisch während des Betriebs ermittelbar ist.



28. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 23 bis 25, **gekennzeichnet durch** eine Steuereinrichtung, durch die die Zusammensetzung des an den Pulper (5) geleiteten Wassers in Abhängigkeit von einem Metallgehalt der Cellulose (3, 4) und/oder der Celluloselösung im Betrieb veränderbar ist.

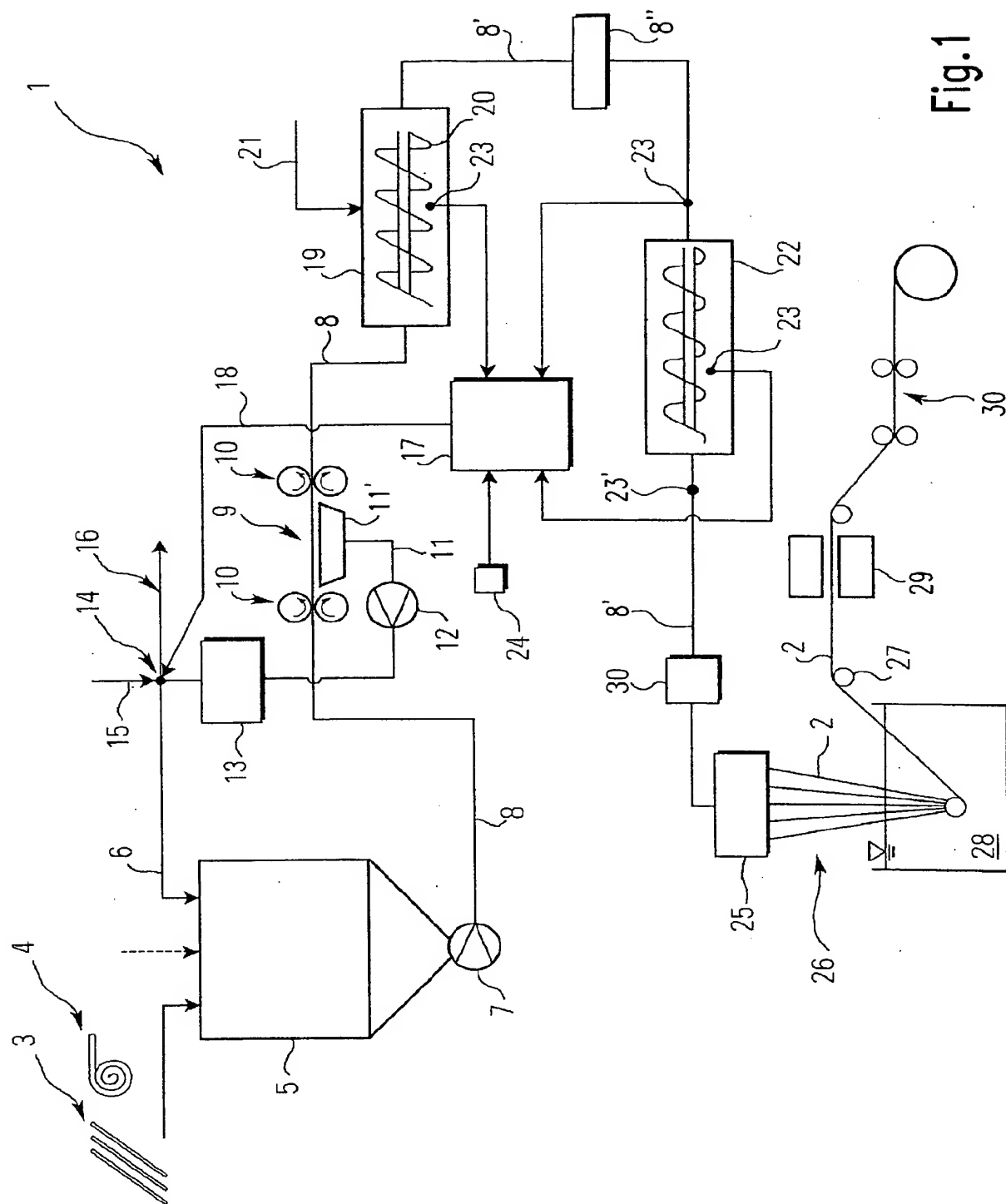


Fig.1

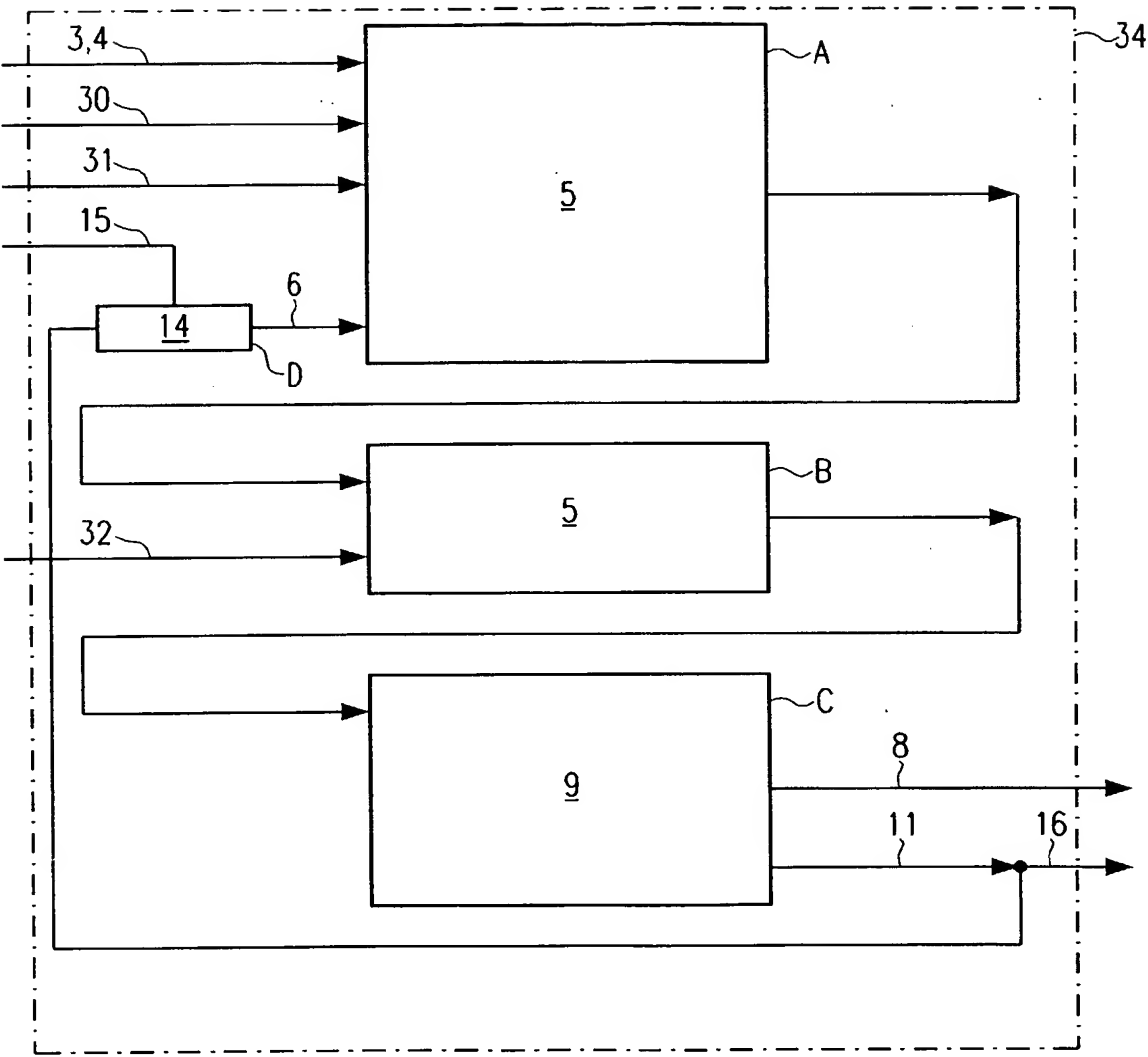


Fig.2

3/4

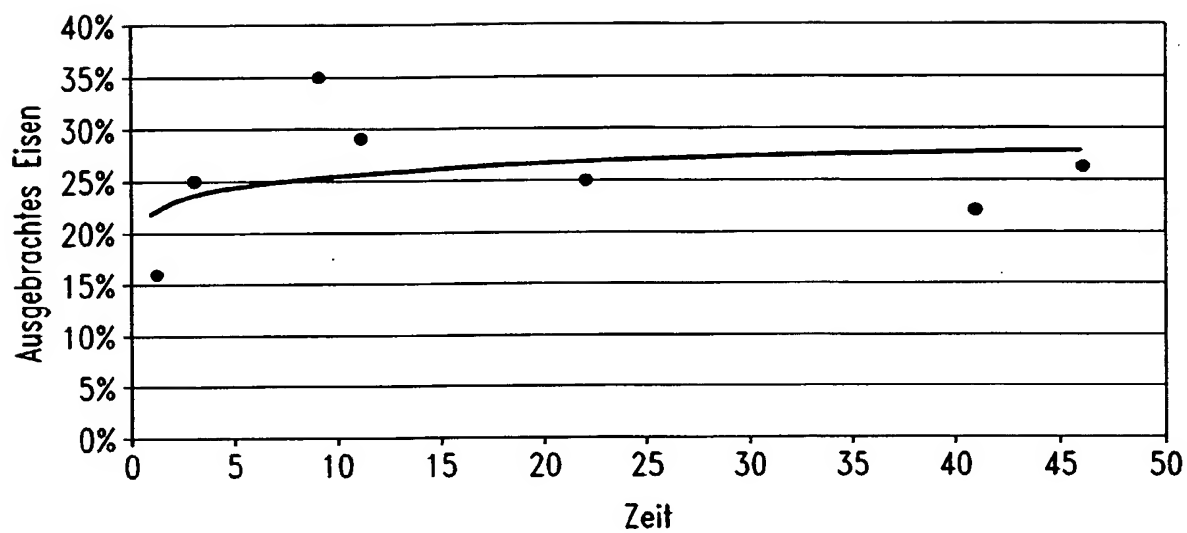


Fig.3

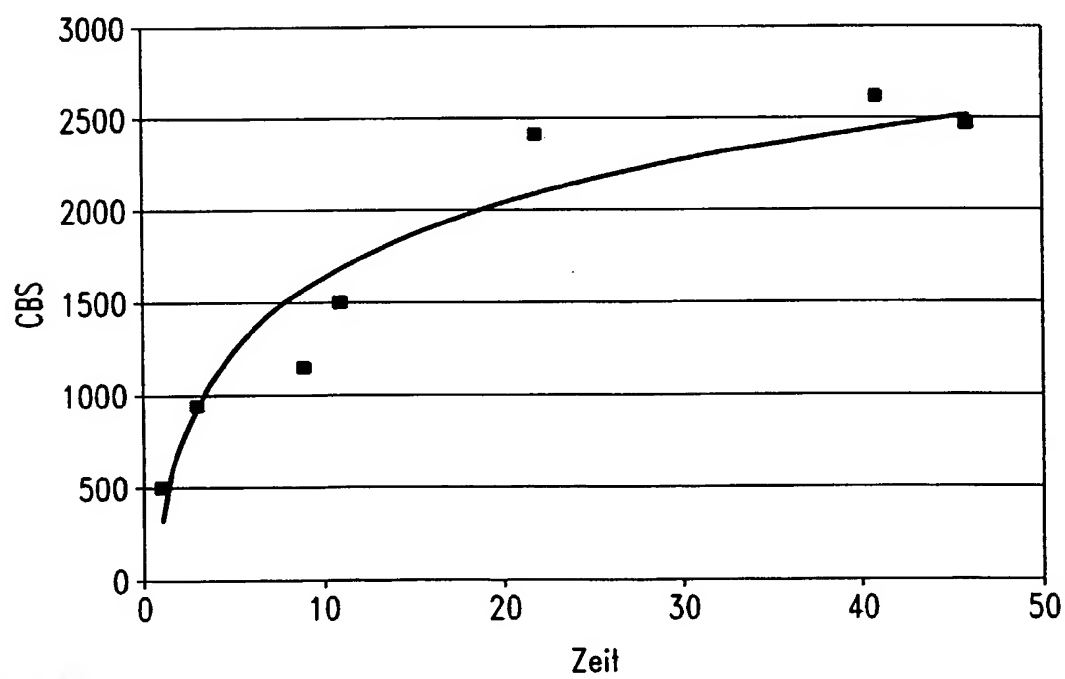


Fig.4

4/4

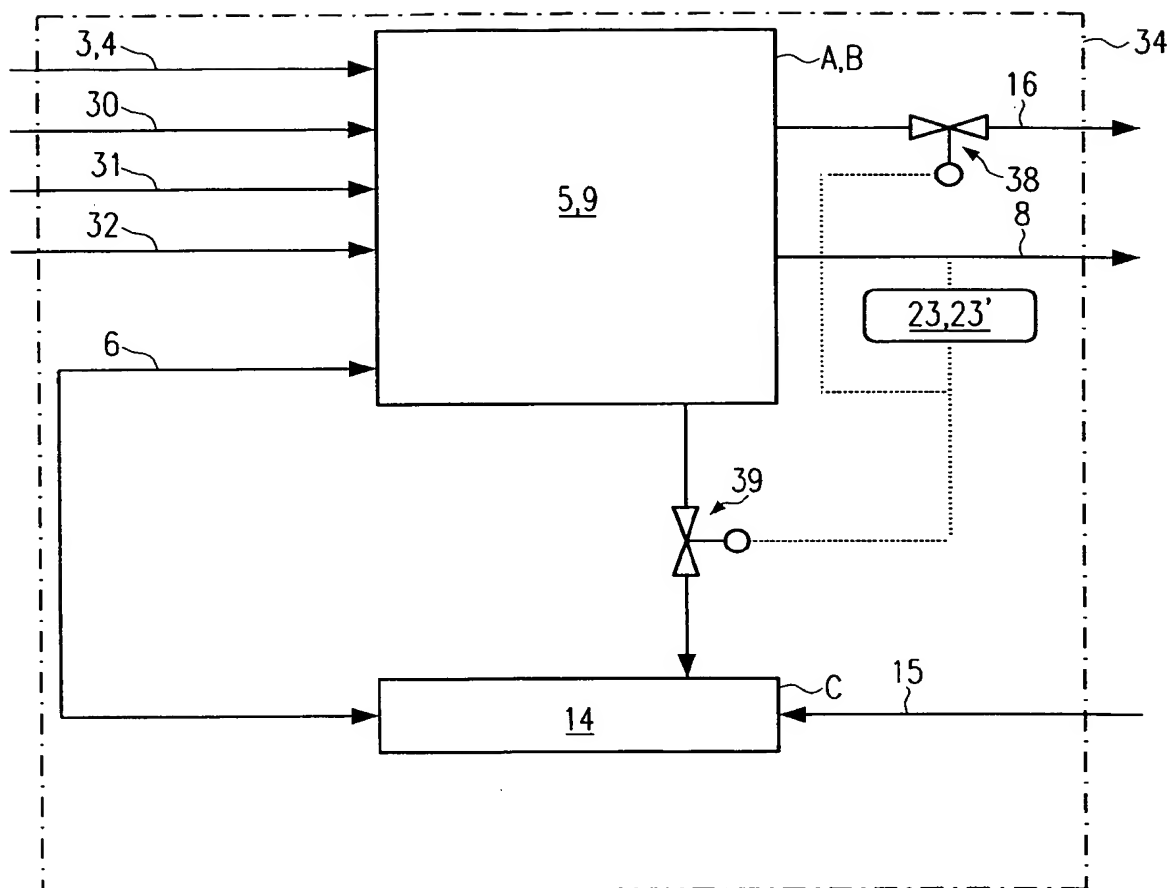


Fig.5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002097

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F2/00 D01D1/02 D01F2/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F D01D C08B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/27161 A (ALCERU SCHWARZA GMBH; BAUER, RALF-UWE; KIND, UWE) 19 April 2001 (2001-04-19) claims 1,2,9; figure 1	1-28
X	BUIJTENHUIJS F A ET AL: "THE DEGRADATION AND STABILIZATION OF CELLULOSE DISSOLVED IN N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE (NMMO)" 1 December 1986 (1986-12-01), PAPIER, DAS, EDUARD ROETHER KG. DARMSTADT, DE, PAGE(S) 615-619 , XP000601998 ISSN: 0031-1340 in der Anmeldung zitiert the whole document	1

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lux, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0127161	A	19-04-2001	DE 19949720 A1	07-06-2001
			AU 1691401 A	23-04-2001
			CN 1379787 A ,C	13-11-2002
			WO 0127161 A1	19-04-2001
			EP 1230272 A1	14-08-2002
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002097

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F2/00 D01D1/02 D01F2/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F D01D C08B C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/27161 A (ALCERU SCHWARZA GMBH; BAUER, RALF-UWE; KIND, UWE) 19. April 2001 (2001-04-19) Ansprüche 1,2,9; Abbildung 1 -----	1-28
X	BUIJTENHUIJS F A ET AL: "THE DEGRADATION AND STABILIZATION OF CELLULOSE DISSOLVED IN N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE (NMMO)" 1. Dezember 1986 (1986-12-01), PAPIER, DAS, EDUARD ROETHER KG. DARMSTADT, DE, PAGE(S) 615-619, XP000601998 ISSN: 0031-1340 in der Anmeldung zitiert das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lux, R



# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0127161	A	19-04-2001	DE	19949720 A1	07-06-2001
			AU	1691401 A	23-04-2001
			CN	1379787 A ,C	13-11-2002
			WO	0127161 A1	19-04-2001
			EP	1230272 A1	14-08-2002
-----					